

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-019666

(43)Date of publication of application : 21.01.2000

(51)Int.Cl.

G03C 1/00
G03C 1/035
G03C 1/09
G03C 5/16
G03C 5/31

(21)Application number : 10-199714

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 30.06.1998

(72)Inventor : MARUI TOSHIYUKI

(54) X-RAY IMAGE FORMING METHOD AND TREATMENT OF SILVER HALIDE PHOTOSENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an X-ray image forming method and a treating method of a photosensitive material to obtain an image showing a good silver color tone and having high sensitivity and excellent running stability even in a system small in the replenishing amt. of a treating liquid.

SOLUTION: In this X-ray image forming method, a photosensitive material having hydrophilic colloid layers including silver halide emulsion layers on a support is brought into close contact with an X-ray sensitizing screen, exposed to X-rays and treated. In this method, the photographic sensitive material contains planer silver halide particles satisfying the following conditions (1) to (4) in at least one layer of either of the silver halide emulsion layers and the X-ray sensitizing screen has the light emission max. in 300 to 500 nm wavelength region. On the condition (1), the silver halide has the spectral max. sensitivity in 300 to 500 nm region. On the condition (2), the particle has (111) plane as the principal plane, 1.0 to 4.0 μm diameter calculated as a circle and 0.2 to 0.6 μm thickness. On the condition (3), the particle includes silver halide projections by epitaxial deposition of a face center cubic structure to form an epitaxial bond. On the condition (4), the silver halide projections are positioned on the edge of the host planer particle.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-19666
(P2000-19666A)

(43) 公開日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 0 3 C	1/00	G 0 3 C	A
	1/035		H
			G
	1/09	1/09	
	5/16	5/16	
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 23 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-199714

(22) 出願日 平成10年6月30日 (1998.6.30)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 丸井 俊幸

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

Fターム(参考) 2H016 AA02 AE01 AG01 CA04

2H023 AA01 BA03 BA04 BA05 CA04

CA05 CC02 CC05 CC06 CC07

CC08

(54) 【発明の名称】 X線画像形成方法、及びハロゲン化銀感光材料の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 高感度で、処理液の補充量少のシステムでもラ
ンニング安定性に優れ、銀色調が良好な画像が得られる
X線画像形成方法、感光材料の処理方法を提供する。

【解決手段】 支持体上にハロゲン化銀乳剤層を含む親水
性コロイド層を有する感光材料を、X線増感スクリーン
に密着させてX線露光して処理するX線画像形成方法
で、写真感光材料はそのいずれかの少なくとも1層のハ
ロゲン化銀乳剤層中に1)~4)の条件を満たす平板状
ハロゲン化銀粒子を含有し、該X線増感スクリーンが3
00~500nmに発光極大を有する。1) 300~5
00nmに分光極大感度を有する。2) (111)面を
主平面とし、円相当直径が1.0~4.0μm、厚みが
0.2~0.6μm。3) エピタキシー接合部を形成す
る面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン
化銀突起部を含む。4) ハロゲン化銀突起部は、ホスト
平板状粒子の周縁部に位置する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上にハロゲン化銀乳剤層を含む親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を、X線増感スクリーンに密着させてX線露光し、写真処理するハロゲン化銀写真感光材料のX線画像形成方法において、

該ハロゲン化銀写真感光材料はそのいずれかの少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層中に下記1)～4)の条件を満たす平板状ハロゲン化銀粒子を含有し、且つ、該X線増感スクリーンが300～500nmに発光極大を有することを特徴とするX線画像形成方法。

- 1) 300～500nmに分光極大感度を有する。
- 2) (111)面を主平面とし、円相当直径が1.0～4.0μm、厚みが0.2～0.6μm。
- 3) エピタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む。
- 4) 上記ハロゲン化銀突起部は、ホスト平板状粒子の周縁部に位置する。

【請求項2】前記平板状ハロゲン化銀粒子がSe及び/又はTe化合物の存在下で化学増感されたものであることを特徴とする請求項1記載のX線画像形成方法。

【請求項3】前記親水性コロイド層の少なくとも1層には、下記一般式(1)で表される化合物が含有されることを特徴とする請求項1記載のX線画像形成方法。

【化1】一般式(1)

$R-S-(M)_Y$

式中、Rは水溶性基で置換された脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、または脂環式基を表す。Yは1または0を表す。Mは水素原子、アルカリ金属原子、またはカチオンを表す。Yが0のときは、前記一般式(1)は、 $R=S$ を表す。

【請求項4】支持体上にハロゲン化銀乳剤層を含む親水性コロイド層を有し、いずれかの少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層中に下記1)～4)の条件を満たす平板状ハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀写真感光材料を、像露光した後に現像工程、及び定着工程を含む工程で写真処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

- 1) 300～500nmに分光極大感度を有する。
- 2) (111)面を主平面とし、円相当直径が1.0～4.0μm、厚みが0.2～0.6μm。
- 3) エピタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む。
- 4) 上記ハロゲン化銀突起部は、ホスト平板状粒子の周縁部に位置する。

【請求項5】前記現像工程、及び定着工程においては、各々現像液、及び定着液を補充して各工程を行うとともに、各々現像液、及び定着液の補充量が、処理するハロゲン化銀写真感光材料1m²当たり200ml以下である自動現像処理システムで処理することを特徴とする請求

項4記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項6】前記現像液がレダクトン類を含有することを特徴とする請求項4または5記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項7】前記平板状ハロゲン化銀粒子がSe及び/又はTe化合物の存在下で化学増感されたものであることを特徴とする請求項4ないし6のいずれか記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項8】前記親水性コロイド層の少なくとも1層には、下記一般式(1)で表される化合物が含有されることを特徴とする請求項4ないし6のいずれか記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【化2】一般式(1)

$R-S-(M)_Y$

式中、Rは水溶性基で置換された脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、または脂環式基を表す。Yは1または0を表す。Mは水素原子、アルカリ金属原子、またはカチオンを表す。Yが0のときは、前記一般式(1)は、 $R=S$ を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、X線画像形成方法、及びハロゲン化銀感光材料の処理方法に関し、特に、特定の構成のハロゲン化銀写真感光材料を用いたX線画像形成方法、及び該ハロゲン化銀感光材料を処理するハロゲン化銀写真感光材料の処理方法に関するものである。更に詳しくは、高感度で、かつ、処理液の補充量が少ないシステムでもランニング安定性に優れ、銀色調が良好なX線画像形成方法、及びハロゲン化銀感光材料の処理方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】1995年度より、写真処理廃液の海洋投棄が禁止され、焼却処理が行われているが、処理廃液の陸上処理はエネルギー及びコストの高騰を招き、処理廃液の抑制のため補充量の低減が望まれていた。しかし処理廃液の低減は、処理槽中の液の停滞時間を長くし処理液の酸化疲労を起し、処理する感光材料の濃度やコントラストの低下又は濃度ムラの発生を招き処理安定性が劣化する欠点を有する。

【0003】一方、ハロゲン化銀写真感光材料の迅速処理が求められており、特に医療用のハロゲン化銀写真感光材料については、救急医療という観点から、患者の状態を速やかに把握し、迅速な処置をするために、画像情報の迅速な提供が求められていて、このような感光材料の迅速処理に対する要望は又非常に強い。

【0004】これらの要望に答える手段として、平均粒子サイズを小さくする、高アスペクト比で粒子厚みの小さい平板粒子を用いるなどの方法によって、現像銀のカバーリングパワーを上げることにより、塗布銀量を下げることが知られている。但し粒子サイズを小さくすると

感度低下を伴うので、従来の感度を維持するためには増感が必要である。今まで各種増感技術により、感光材料の銀量を低減してきており、処理時間の迅速化及び処理廃液の低減を進めてきたが、更なる迅速化及び／又は処理廃液低減を進めるためにはなお一層の増感技術が必要となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記した事情に鑑みてなされたもので、その目的は、高感度で、かつ、処理液の補充量が少ないシステムでもランニング安定性に優れ、銀色調が良好な画像が得られるX線画像形成方法、及びハロゲン化銀感光材料の処理方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題は、支持体上にハロゲン化銀乳剤層を含む親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を、X線増感スクリーンに密着させてX線露光し、写真処理するハロゲン化銀写真感光材料のX線画像形成方法において、該ハロゲン化銀写真感光材料はそのいずれかの少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層中に下記1)～4)の条件を満たす平板状ハロゲン化銀粒子を含有し、且つ、該X線増感スクリーンが300～500nmに発光極大を有することを特徴とするX線画像形成方法によって、達成される。

- 1) 300～500nmに分光極大感度を有する。
- 2) (111)面を主平面とし、円相当直径が1.0～4.0μm、厚みが0.2～0.6μm。
- 3) エピタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む。
- 4) 上記ハロゲン化銀突起部は、ホスト平板状粒子の周縁部に位置する。

【0007】また上記課題は、支持体上にハロゲン化銀乳剤層を含む親水性コロイド層を有し、いずれかの少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層中に下記1)～4)の条件を満たす平板状ハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀写真感光材料を、像露光した後に現像工程、及び定着工程を含む工程で写真処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法によって、達成される。

- 1) 300～500nmに分光極大感度を有する。
- 2) (111)面を主平面とし、円相当直径が1.0～4.0μm、厚みが0.2～0.6μm。
- 3) エピタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む。
- 4) 上記ハロゲン化銀突起部は、ホスト平板状粒子の周縁部に位置する。

【0008】このハロゲン化銀写真感光材料の処理方法において、その現像工程、及び定着工程においては、各々現像液、及び定着液を補充して各工程を行うとともに、各現像液、及び定着液の補充量が、処理するハロゲ

ン化銀写真感光材料1m²当たり200ml以下である自動現像処理システムで処理する態様をとることは、好ましいことである。

【0009】また、現像液がレダクトン類を含有することは、好ましい態様である。

【0010】本発明のX線画像形成方法、及びハロゲン化銀感光材料の処理方法において、用いるハロゲン化銀写真感光材料の平板状ハロゲン化銀粒子がSe及び／又はTe化合物の存在下で化学増感されていることは、好ましい態様である。

【0011】また、該ハロゲン化銀写真感光材料の親水性コロイド層の少なくとも1層には、一般式(1)で表される化合物(後記詳述する。)が含有されることは、好ましい態様である。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いるハロゲン化銀写真感光材料のハロゲン化銀乳剤層中に含有される上記1)～4)の条件を満たす平板状ハロゲン化銀粒子(以下適宜、本発明の平板状ハロゲン化銀粒子などと称することもある)について、説明する。本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、常用の平板状ハロゲン化銀粒子を調製した後、エピタキシー成長を行い調製することができるものである。本明細書中、本発明の平板状ハロゲン化銀粒子を得るためのかかる常用の平板状ハロゲン化銀粒子を調製した時点でハロゲン化銀粒子を、「ホスト平板状粒子」と呼ぶ。

【0013】本発明に用いるホスト平板粒子のハロゲン化銀組成は任意である。例えば、臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀のうちのいずれかが好ましい。例えば沃化銀を含む場合、沃化銀含有率は0.1～10モル%が好ましく、0.2～6モル%が更に好ましく、0.4～2モル%が特に好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子に少量の塩化銀を含有させることは可能であり、例えば米国特許第5,372,927号には、塩化銀含有率が0.4～20モル%の塩臭化銀平板状粒子について記載している。

【0014】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、二つの対向する平行な主平面を有し、主平面は(111)面である。円相当直径は1.0～4.0μmで、好ましくは1.2～3.0μmである。厚みは0.2～0.6μmで、好ましくは0.3～0.5μmである。

【0015】ここで円相当直径とは、平均投影面積(以下、粒径と記す)のことで、該平板状ハロゲン化銀粒子の投影面積の円相当直径(ハロゲン化銀粒子と同じ投影面積を有する円の直径)で示され、厚みとは平板状ハロゲン化銀粒子を形成する2つの平行な主平面間の距離を示す。

【0016】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は粒径分布の狭い単分散乳剤が好ましく、具体的には、 $(\text{粒径の標準偏差} / \text{平均粒径}) \times 100 = \text{粒径分布の広さ}(\%)$

によって分布の広さを定義したとき、これが25%以下のものが好ましく、更に好ましくは20%以下のものであり、特に好ましくは15%以下である。

【0017】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、厚みの分布が小さいことが好ましい。具体的には、
(厚みの標準偏差/平均厚さ) × 100 = 厚みの分布の広さ (%)

によって分布の広さを定義したとき、これが25%以下のものが好ましく、更に好ましくは20%以下のものであり、特に好ましくは15%以下である。

【0018】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は結晶学的には双晶に分類される。双晶とは、一つの粒子内に一つ以上の双晶面を有するハロゲン化銀結晶であるが、双晶の形態の分類はクラインとモイザーによる報文フォトグラフィック・コレスポンデンス (Photographic Korrespondenz) 99巻99頁、同100巻57頁に詳しく述べられている。

【0019】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子において、ハロゲン化銀突起部は宿主平板粒子の周縁部に形成することにより調製される。ここで、本発明において平板粒子の周縁部とは、平板粒子の主平面の外周と、外周からの距離が平板粒子の円相当径の10%である点の集合により示される線分とで囲まれる範囲を指すこととする。

【0020】本発明のハロゲン化銀突起部のハロゲン化銀組成は臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀のうちのいずれかが好ましい。沃化銀を含む場合、沃化銀含有率は0.1~13モル%が好ましく、0.1~10モル%が更に好ましい。

【0021】ハロゲン化銀突起部を宿主平板粒子に析出させる際、ハロゲン化物イオンを導入するが、複数のハロゲン化物イオンを導入する際は、銀との塩の溶解度が高いものから添加することが好ましい。沃化銀の溶解度は臭化銀のそれよりも低く、また臭化銀の溶解度は塩化銀のそれよりも低いので、好ましい順序でハロゲン化物イオンを添加すると、塩化物イオンが接合部付近に付着するチャンスが最も高くなる。突起部が明確に層を形成し、塩化物イオン濃度の高い領域と低い領域を検出できる場合もあるが、好ましい順序でハロゲン化物を添加した場合には検出できないこともある。というのは、臭化物イオンも沃化物イオンも先に析出した塩化銀の塩化物をある程度置換する能力を有するからである。本発明において、ハロゲン化銀突起部を宿主平板粒子の周縁部に最も近く、かつ平板状粒子の(111)面の50%未満を、好ましくは平板状粒子の(111)面のはるかに少ない割合25%未満、最も好ましくは10%未満、最適には5%未満を占める部分に制限することが好ましい。

【0022】平板状粒子が沃化物濃度の低い中央領域と沃化物濃度の高い側部に配置された領域とを含む場合に

は、ハロゲン化銀突起部を平板状粒子の縁部と角部を含む側部に配置された領域によって形成される平板状粒子の部分に制限することが好ましい。

【0023】本発明の実施においては、公称量のハロゲン化銀突起部〔総銀量(宿主及びエビタキシーにおける銀を含む)に対して0.05モル%程度〕が有効である。ハロゲン化銀突起部は総銀量の50%未満に限定することが好ましい。

【0024】一般的には、0.3~25モル%のハロゲン化銀突起部濃度が好ましく、増感には濃度0.5~15モル%が最適であり、好ましい。

【0025】ハロゲン化物イオンを導入するときの、宿主平板状粒子を含む乳剤液の温度については、35~70℃の任意の温度で導入されることが好ましい。また、pAgは6.0~8.5、pHは4~9の範囲が好ましい。

【0026】ハロゲン化銀突起部を宿主平板粒子の周縁部に形成させる際、ハロゲン化物イオンを導入する前に、ハロゲン化銀突起部がエビタキシャル付着する際のサイトディレクターとして作用する化合物(以下、サイトディレクターと称することもある)を添加することが必要である。サイトディレクターを添加しないと、ハロゲン化銀突起部が宿主平板粒子の周縁部のみならず主平面全体に析出する。

【0027】本発明に好ましく用いられるサイトディレクターは、ハロゲン化銀粒子の分光増感色素として当業界で一般に知られている化合物の任意のものでよく、具体的にはシアニン、メロシアニン、複合シアニン、複合メロシアニン、ホロボーラー、ヘミシアニン、スチリル及びヘミオキサノール色素等のうち、ハロゲン化銀とJ凝集体を形成する化合物が好ましい。特に緑色及び赤色吸収シアニン色素が好ましい。また、無機化合物のサイトディレクターとして沃化物やチオシアン化物、セレンシアン化物などを用いることができる。

【0028】サイトディレクターを導入するときの宿主平板粒子を含む乳剤液の温度については、35~70℃の任意の温度で導入されることが好ましい。より好ましくは35~60℃である。

【0029】サイトディレクターを導入するときの宿主平板粒子を含む乳剤液のpAgは6.0~8.5、pHは4~9の範囲が好ましい。

【0030】本発明のハロゲン化銀粒子は転位を有してもよい。該転位は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 57 (1967) や T. Shēzawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213 (1972) に記載の低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。

【0031】即ち、乳剤から粒子に転位が発生する程の圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀

粒子を電子顕微鏡観察用メッシュに載せ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。このとき、粒子の厚みが厚いほど電子線が透過しにくくなるので、高圧型

（0.25 μmの厚さの粒子に対して200 kV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。

【0032】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程及び／又は成長させる過程でカドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩（錯塩を含む）ロジウム塩（錯塩を含む）及び鉄塩（錯塩を含む）から選ばれる少なくとも1種を用いて金属イオンを添加し、粒子内部及び／又は粒子表面にこれらの金属元素を含有させることができる。

【0033】本発明の粒子の化学熱成の方法は金増感、硫黄増感、還元増感、カルコゲン化合物による増感やそれらの組み合わせが好ましく用いられる。

【0034】化学増感法としては、いわゆる硫黄増感、金増感、周期律表VIII族の貴金属（例えばPd、Pt）による増感、及びこれらの組み合わせによる増感法を用いることができる。中でも金増感と硫黄増感との組み合わせ、あるいは金増感とセレン化合物による組み合わせが好ましい。セレン化合物の添加量は任意に設定できるが、好ましくは化学増感の際にチオ硫酸ナトリウムと併用することが好ましい。更に好ましくはセレン化合物とチオ硫酸ナトリウムのモル比が2:1以下、更に好ましくは1:1以下のモル比で使用する事が好ましい。また、還元増感と併用して行うことも好ましい。

【0035】セレン増感の場合、使用するセレン増感剤は広範な種類のセレン化合物を使用することができ、有用なセレン増感剤としてはコロイドセレン金属、イソセレンシアネート類（例えば、アリルイソセレンシアネート等）、セレン尿素類（例えば、N、N-ジメチルセレン尿素、N、N、N'-トリエチルセレン尿素、N、N、N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロセレン尿素、N、N、N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロプロピルカルボニルセレン尿素、N、N、N'-トリメチル-N'-4-ニトロフェニルカルボニルセレン尿素等）、セレンケトン類（例えば、セレンアセトン、セレンアセトフェノン等）、セレンアミド類（例えば、セレンアセトアミド、N、N-ジメチルセレンベンズアミド等）、セレンカルボン酸類及びセレンエステル類（例えば、2-セレンプロピオン酸、メチル-3-セレンブチレート等）、セレンフォスフェート類（例えば、トリ-*p*-トリセレンフォスフェート等）、セレナイド類（トリフェニルフォスフィンセレナイド、ジエチルセレナイド、ジエチルジセレナイド等）が挙げられる。特に、好ましいセレン増感剤は、セレン尿素類、セレンアミド類、及びセレンケトン類、セレナイド類である。セレン増感剤の使用量は、使用するセレン化合物、ハロゲン

化銀粒子、化学熱成条件等により変わるが一般にハロゲン化銀1モル当たり10-8~10-4モル程度を用いる。添加方法は使用するセレン化合物の性質に応じて水またはメタノール、エタノールなどの有機溶媒の単独または混合溶媒に溶解して添加する方法でもよい。またゼラチン溶液と予め混合して添加する方法、或いは特開平4-140739号に開示されている方法で有機溶媒可溶性の重合体との混合溶液の乳化分散物の形態で添加する方法でもよい。

【0036】セレン増感剤を用いる化学熱成の温度は40~90℃の範囲が好ましく、より好ましくは45~80である。またpHは4~9、pAgは6.0~9.5の範囲が好ましい。

【0037】本発明に使用する感光材料に用いられる親水性コロイドや結合剤としてはゼラチンを用いることが好ましいが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等のタンパク質ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、デキストラン、澱粉誘導体などの糖誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単独もしくは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。特にゼラチンとともに平均分子量5,000から10万のデキストランやポリアクリルアミドを併用することが好ましい。

【0038】ゼラチンには石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、Bull. Soc. Sci. Phot. Japan, No. 16, 30頁（1966）に記載されるような酵素処理ゼラチンの他、ゼラチン誘導体（ゼラチンに例えば酸ハライド、酸無水物、イソシアネート類、プロモ酢酸、アルカンサルトン類、ビニルスルホンアミド類、マレインイミド化合物類、ポリアルキレンオキシド類、エポキシ化合物類等の種々の化合物を反応させて得られるもの）が包含される。

【0039】本発明に用いるハロゲン化銀写真感光材料は、その親水性コロイド層の少なくとも1層（たとえば乳剤層、保護層、その他中間層等の親水性コロイド層）には、下記一般式（1）で表される化合物が含有されることが好ましい。

【0040】

【化3】一般式（1）

$R-S-(M)_Y$

【0041】式中、Rは水溶性基で置換された脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、または脂環式基を表す。Yは1または0を表す。Mは水素原子、アルカリ金属原子、またはカチオンを表す。Yが0のときは、前記一般

式(1)においてR=Sを表す。

【0042】上記Rの水溶性基で置換された基としては、 $-SO$ 、 M 、 $-OH$ 、及び $-NHR$ 、を挙げることができる。かかる水溶性基置換基の中では、 $-COOM$ 、が好ましい。ここで M は水素原子、アルカリ金属原子、またはカチオンを表す。水溶性基置換基は一つまたは複数の基で置換してもよい。 R は水素原子、炭素数1~6のアルキル基、 $-COR$ 、 $-COOR$ 、または $-SO$ 、 R を表し、 R は水素原子、脂肪族基、または芳香族基を表す。また、 R の置換基として、電子吸引性基を含有することが特に好ましい。たとえばハロゲン原子（特にフッ素、塩素）、トリフルオロメチル、シアノ、カルボキシ、エチニル、アセチル、エトキシカルバニル、トリフルオロメトキシ、スルファモイル、メタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トリフルオロメチルチオ、イソチオシアネート、1-ピロリン、2-ピリジル等の基を挙げることができる。

【0043】上記Rで表される脂肪族基としては、好ましくは、炭素数1~30、より好ましくは1~20の直鎖、または分岐したアルキル、アルケニル、アルキニル、またはシクロアルキルの各基を挙げることができる。具体的にはたとえば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、デシル、ドデシル、イソプロピル、 t -ブチル、2-エチルヘキシル、アリル、2-ブテニル、7-オクテニル、プロパルギル、2-ブチニル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロドデシル等の各基を挙げることができる。

【0044】上記Rで表される芳香族基としては、好ましくは、炭素数6~20のものを挙げることができ、具体的にはたとえば、フェニル、ナフチル、アントラニル

【0045】上記Rで表されるヘテロ環基としては、単環でも縮合環でもよく、好ましくは、O、S、またはN原子の少なくとも1種を環内に有する5~6員のヘテロ環を挙げることができる。具体的にはたとえば、ピロリジン、ピペリジン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、オキシラン、モルホリン、チオモルホリン、チオピラン、テトラヒドロチオフェン、ピロール、ビリジン、フラン、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール、イソキサゾール、イソチアゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、及びこれらのベンゼン環類から導かれる基を挙げることができる。

【0046】上記Rで表される脂環式基としては、員数4から7の炭素環を挙げることができる。たとえば、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロヘキサン、シクロヘキサジエン等を挙げることができ、また、テルペン、ステロイド類を挙げることができる。

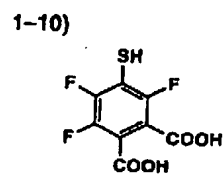
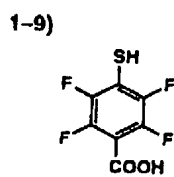
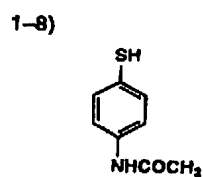
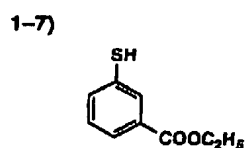
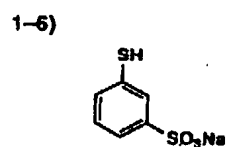
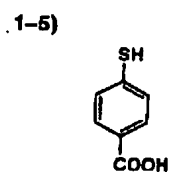
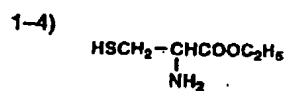
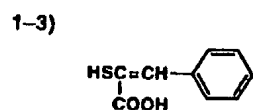
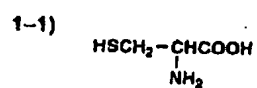
【0047】上記Rで表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、または脂環式基はさらに置換されていてもよ

く、該置換基としては、ハロゲン原子（たとえば塩素原子、臭素原子等）、アルキル基（たとえばメチル、エチル、イソプロピル、ヒドロキシエチル、メトキシメチル、トリフルオロメチル、 t -ブチルの各基等）、シクロアルキル基（たとえばシクロペンチル、シクロヘキシルの各基等）、アラールキル基（たとえばベンジル、2-フェネチルの各基等）、アリール基（たとえばフェニル、ナフチル、 p -トリル、 p -クロロフェニルの各基等）、アルコキシ基（たとえばメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、ブトキシの各基等）、アリーロキシ基（たとえばフェノキシ、4-メトキシフェノキシの各基等）、シアノ基、アシルアミノ基（たとえばアセチルアミノ、プロピオニルアミノの各基等）、アルキルチオ基（たとえばメチルチオ、エチルチオ、ブチルチオの各基等）、アリールチオ基（たとえばフェニルチオ、 p -メチルフェニルチオの各基等）、スルホニルアミノ基（たとえばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノの各基等）、ウレイド基（たとえば3-メチルウレイド、3,3-ジメチルウレイド、1,3-ジメチルウレイドの各基等）、スルファモイルアミノ基（たとえばジメチルスルファモイルアミノ、ジエチルスルファモイルアミノの各基等）、カルバモイ基（たとえばメチルカルバモイ、エチルカルバモイ、ジメチルカルバモイの各基等）、スルファモイル基（たとえばエチルスルファモイル、ジメチルスルファモイルの各基等）、アルコキシカルボニル基（たとえばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルの各基等）、アリーロキシカルボニル基（たとえばフェノキシカルボニル、 p -クロロフェノキシカルボニルの各基等）、スルホニル基（たとえばメタンスルホニル、ブタンスルホニル、フェニルスルホニルの各基等）、アシル基（たとえばアセチル、プロパノイル、ブチロイルの各基等）、アミノ基（たとえばメチルアミノ、エチルアミノ、ジメチルアミノの各基等）、ヒドロキシ基、ニトロ基、ニトロソ基、アミノオキシド基（たとえばビリジンオキシド基等）、イミド基（たとえばフタルイミド基等）、ジスルフィド基（たとえばベンゼンスルフィド、ベンズチアゾリル-2-スルフィドの各基等）、ヘテロ環基（たとえばビリジル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、ベンズオキサゾリルの各基等）を挙げることができる。 R はこれらの置換基の中から、単独または複数を有することができる。またそれぞれの置換基は、さらに上記の置換基で置換されていてもよい。 m は2~6の整数で、好ましくは2~3である。中でも、電子吸引性基を含有すると、特に好ましい。

【0048】以下に、本発明の実施の際に好ましく用いることのできる一般式(1)で表される化合物の具体例を挙げる。ただし当然ではあるが、以下例示に限られるものではない。

【0049】

【化 4】



【0050】

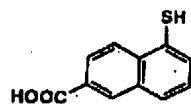
【化 5】

13

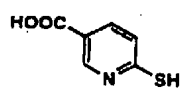
1-11)



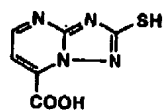
1-13)



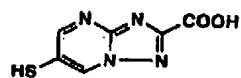
1-15)



1-17)



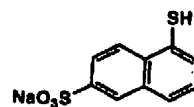
1-19)



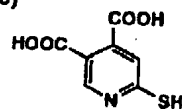
1-12)



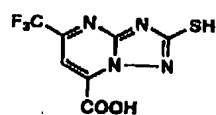
1-14)



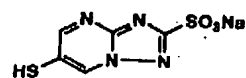
1-16)



1-18)



1-20)



14

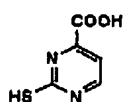
[0051]

[化6]

(9)

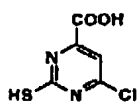
* [0052]
[化7]

1-21)

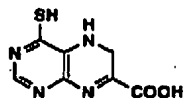


15

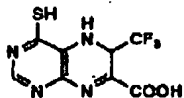
1-22)



1-23)

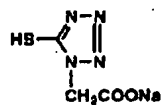


1-24)

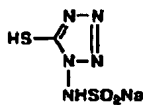


10

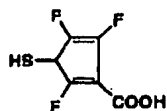
1-25)



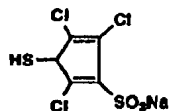
1-26)



1-27)

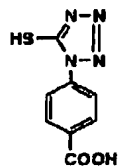


1-28)

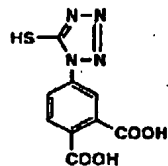


20

1-29)

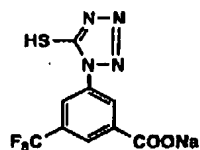


1-30)

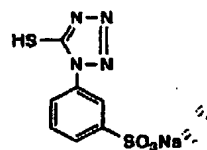


*

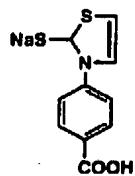
1-31)



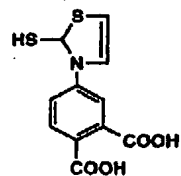
1-32)



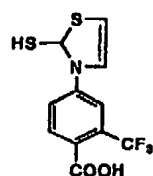
1-33)



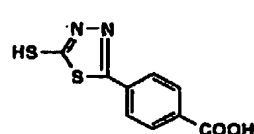
1-34)



1-35)



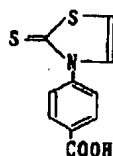
1-36)



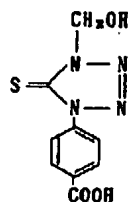
【0053】

【化8】

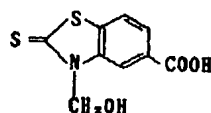
1-37)



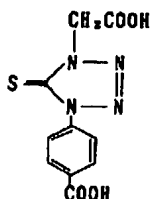
1-38)



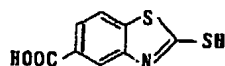
1-39)



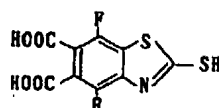
1-40)



1-41)



1-42)



【0054】一般式(1)で表される化合物は、化学増感前、または途中、または後に、乳剤層または／及び非乳剤層に添加することができる。好ましい添加量は、 $0.01 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ 、さらに好ましくは、 $0.1 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ である。一般式(1)で表される化合物は、水または水に混合し得る有機溶媒(たとえばメタノール)に溶解し、またゼラチン溶液などに微小分散した形で添加することができる。乳剤、ないし感光材料中では、一般式(1)で表される化合物は、銀塩化合物の形で存在することもある。

【0055】本発明に用いる感光材料のハロゲン化銀乳剤層ないし該乳剤層以外の構成層のいずれか任意の少なくとも1層に現像処理中に脱色又は／及び流出可能な染料を含有させると、高感度、高鮮鋭度で、かつ迅速処理適性を有した感光材料が得られる。感光材料に用いられる染料としては、感光材料に応じて、所望の波長を吸収して該波長の影響を除くことにより、鮮鋭性を向上させ得るような染料から適宜に選択して使用することが出来る。該染料は感光材料の現像処理中に脱色若しくは流出し、画像完成時には着色が視認出来ない状態となってい

ることが好ましい。

【0056】染料を固体微粒子状分散物として添加することも好ましい。染料の固体微粒子状分散物を製造する方法としては、具体的には、界面活性剤を使用して例えばボールミル、振動ミル、遊星ミル、サンドミル、ローラミル、ジェットミル、ディスクインペラーミル等の微分散機を用いて調製することができる。また、染料を弱アルカリ性水溶液に溶解した後、pHを下げて弱酸性とすることによって微粒子状固体を析出させる方法や染料の弱アルカリ性溶解液と酸性水溶液を、pHを調整しながら同時に混合して微粒子状固体を作製する方法によって染料の分散物を得ることができる。染料は単独で用いてもよく、また、2種以上を混合して用いてもよい。2種以上を混合して用いる場合には、それぞれ単独に分散した後混合してもよく、また、同時に分散することもできる。

10 20

【0057】染料を添加含有せしめる構成層は、ハロゲン化銀乳剤層若しくはそれより支持体に近い層又はその両方であることが好ましく、更に好ましくは、透明支持体に隣接した塗設層中に添加するのが効果的である。染料は支持体に近い側でその濃度が高いことが好ましい。

【0058】上記染料の添加量は、鮮鋭性の目標に応じて、変えることができる。好ましくは、 $0.2 \sim 20 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは、 $0.8 \sim 15 \text{ mg/m}^2$ である。

30

【0059】本発明に用いる感光材料において、ハロゲン化銀乳剤層を着色する場合には、塗布前のハロゲン化銀乳剤液中に、また親水性コロイドの水溶液に染料を加えて、これらの液を支持体上に直接或いは他の親水性コロイド層を介して種々の方法で塗布すれば良い。

【0060】前記した如く染料は支持体に近い側でその濃度が高いことが好ましいのであるが、このように染料を支持体に近い側に固定しておくためにモルダント剤を用いることが出来る。例えば、前記した染料の少なくとも1種と結合させるものとして、非拡散性モルダント剤を用いることができる。

40

【0061】非拡散性モルダントと染料を結合させる方法は、当業界で知られている種々の方法を採用して行うことができるが、特に、ゼラチンバインダー中にて結合させる方法が好ましく適用される。その他、適当なバインダー中にて結合せしめ、ゼラチン水溶液中に超音波等にて分散させる方法も適用できる。

【0062】また、結合比は化合物により一様ではないが、通常水溶性染料1部に対して、非拡散性モルダントを0.1部から10部にて結合させる。そして、水溶性染料として添加する量は、非拡散性モルダントと結合させているため、該染料を単独で用いるよりも多量に用いることができる。

50

【0063】感光材料中に含有せしめる場合、構成層として染料と非拡散性モルダントとの結合物を含有する構

成層を新設してもよく、その位置は、任意に選択出来るが、好ましくは、透明支持体に隣接した塗設層として用いるのが効果的である。

【0064】固体微粒子状分散物を作製する際の界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤および両性界面活性剤のいずれでも使用できるが、好ましくは、たとえばアルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、スルホ琥珀酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類などのアニオン性界面活性剤および例えばサポニン、アルキレンオキサイド誘導体、糖のアルキルエステル類などのノニオン界面活性剤である。

【0065】アニオン性活性剤および／またはノニオン性活性剤の使用量は、活性剤の種類あるいは前記染料の分散液条件などによって様ではないが、通常、染料1g当たり0.1~2000mgでよく、好ましくは0.5~1000mgでよく、さらに好ましくは1から500mgでよい。染料の分散液での濃度としては、0.01~10重量%となるように使用され、好ましくは0.1~5重量%である。界面活性剤の添加位置は、染料の分散開始前に添加するのがよく、又必要によっては分散終了後にさらに染料分散液に添加してもよい。これらアニオン性活性剤および／またはノニオン性活性剤は、それぞれ単独で使用してもよく、またそれぞれ2種以上を組合わせてもよく、さらに両者の活性剤を組合わせて用いてもよい。

【0066】本発明において、ハロゲン化銀乳剤を支持体の片面のみに塗布する場合、通常アンチハレーション染料含有層を設けることが一般的である。アンチハレーション染料含有層は、乳剤と支持体の間であっても、支持体を挟んで乳剤層の反対側であっても良いが、染料の選択の幅が広がることから乳剤層の反対側にバック層として設けるのが好ましい。染料含有層の露光光源の波長における透過濃度は0.4~1.5、好ましくは0.45~1.2である。染料の添加方法はその性質により水溶液添加、ミセル分散添加、固体分散添加などがある。

【0067】本発明に用いる感光材料の表面層には滑り剤として米国特許3,489,576号、同4,047,958号などに記載のシリコン化合物、特公昭56-23139号記載のコロイダルシリカなどの他に、パラフィンワックス、高級脂肪酸エステル、澱粉誘導体などを用いることができる。

【0068】本発明に用いるハロゲン化銀写真感光材料の感光材料構成層には、トリメチロールプロパン、ペンタンジオール、ブタンジオール、エチレングリコール、グリセリンなどのポリオール類を可塑剤として添加することができる。さらに本発明においてはハロゲン化銀乳剤層乃至乳剤層以外の構成層のいずれか任意の少なく

とも1層に、圧力耐性向上の目的でポリマーラテックスを含有させることができる。ポリマーラテックスとしてはアクリル酸のアルキルエステルのホモポリマーまたはアクリル酸、スチレンなどとのコポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマー、活性メチレン基、水溶性基又はゼラチンとの架橋性基を有するモノマーからなるポリマーまたはコポリマーを好ましく用いることができる。

【0069】特にバインダーであるゼラチンとの親和性を高めるためにアクリル酸のアルキルエステル、スチレンなど疎水性モノマーを主成分とした水溶性基又はゼラチンとの架橋性基を有するモノマーとのコポリマーが最も好ましく用いられる。水溶性基を有するモノマーの望ましい例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸などであり、ゼラチンとの架橋性を有するモノマーの望ましい例としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、N-メチロールアクリルアミドなどである。

【0070】本発明においてはマット剤として例えば米国特許2,992,101号、同2,701,245号、同4,142,894号、同4,396,706号などに記載のようなポリメチルメタクリレート、ホモポリマー又はメチルメタクリレートとメタクリル酸とのポリマー、澱粉などの有機化合物、シリカ、二酸化チタン、硫酸ストロンチウム、硫酸バリウムなどの無機化合物の微粒子を使用することができる。粒子サイズとしては0.6~10 μ m、特に1~5 μ mであることが好ましい。

【0071】本発明においてマット剤としては有機物凝集粒子も用いることができる。一般に有機物凝集粒子とは0.05~0.50 μ mの粒子径の小さい一次粒子が複数凝集した粒子径の1.0~20 μ mの凝集粒子を言う。凝集粒子の形状は球形、不定形のどちらでもよい。有機物としての成分はアルキルメタクリレート、アルキルアクリレートやアルキル基をフッ素やケイ素で置換したメタクリレート、アクリレートやスチレンから任意に選択され、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよいがポリメチルメタクリレートが好ましい。具体例としては綜研化学(株)製のGR-5、GR-5Pが挙げられる。ヘイズを劣化せずに効果を出すための好ましい添加量は10~200mg/m²である。

【0072】本発明においては耐圧性向上を目的として、ハロゲン化銀乳剤層に無機微粒子を含有させることができる。無機微粒子としては主成分がケイ素、アルミニウム、チタン、インジウム、イットリウム、スズ、アンチモン、亜鉛、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、モリブデン、ニオブ、ジルコニウム、バナジウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属などから選ばれる酸化物であるがその中でも透明性、硬度の点でケイ素酸化物(コロイダルシリカ)、アルミ酸化物、錳酸化物、バナ

ジウム酸化物、イットリウム酸化物が好ましい。これらの無機酸化物が水に分散されてゾルになった際に、自身の水分散安定性を高めるために表面がアルミナ、イットリウム、セリウムなどで処理されていてもよい。またゼラチンとの親和性を高めるためにあらかじめ架橋されたゼラチンによりシェリングされていてもよい。本発明に用いられる無機微粒子の好ましい使用量は添加すべき層のバインダーとして用いられているゼラチンに対して乾燥重量比で0.05～1.0で、好ましくは0.1～0.7である。また上記の無機微粒子は併用してもよい。なお無機微粒子の好ましい粒径は1～300nmである。

【0073】本発明に用いる感光材料には水溶性ポリマーを含有させることが好ましい。水溶性ポリマーとしては米国特許3,271,158号には記載されているようなポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどを有効に用いることができる。またデキストリン、デキストラン、サッカロース、ブルランなどの多糖類も有効である。なかでもポリアクリルアミド、デキストラン、デキストリンが好ましく、特にデキストリンが好ましい。これらの物質の平均分子量は好ましくは2万以下で、さらに好ましくは1万以下である。

【0074】尚、本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、乳剤層またはその他の層のある層に現像薬、例えばアミノフェノール、アスコルビン酸、ピロカテコール、ハイドロキノン、フェニレンジアミンまたは3-ピラゾリドンを含んでもよい。本発明の感光材料のハロゲン化銀乳剤層および非感光性の親水性コロイド層には無機または有機の硬膜剤を含有することが好ましい。例えば、クロム塩（クロムみょうばん、酢酸クロムなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒドなど）、N-メチロール化合物（ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントインなど）、ジオキサン誘導体（2,3-ジヒドロキシジオキサンなど）、活性ビニル化合物（1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビス（ビニルスルホニル）メチルエーテル、N,N'-メチレンビス（β-（ビニルスルホニル）プロピオンアミドなど）、活性ハロゲン化合物（2,4-ジクロル-6-ヒドロキシ-s-トリアジンなど）、ムコハロゲン酸類（ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸など）、イソオキサゾール類、2-クロル-6-ヒドロキシトリアジニル化ゼラチンなどを、単独または組み合わせて用いることができ、なかでも、活性ビニル化合物及び活性ハロゲン化合物が好ましい。

【0075】本発明に用いる感光材料に使用する硬膜剤として、高分子硬膜剤も有効に利用しうる。例えば、ジアルデヒド澱粉、ポリアクロレイン、アクロレイン共重合体のようなアルデヒド基を有するポリマー、エポキシ基を有するポリマー、ジクロロトリアジン基を有するポリマー、活性エステル基を有するポリマー、活性ビニル基、或いはその前駆体となる基を有するポリマーが好ましく、中でも特開昭56-142524号に記載されているような長いスペーサーによって活性ビニル基、或いはその前駆体となる基がポリマー主鎖に結合されているようなポリマーが特に好ましい。

【0076】本発明に用いる感光材料は、迅速処理に適するように、該感材の塗布工程において、予め適量の硬膜剤を添加しておき、現像-定着-水洗工程での水膨潤率を調整することで乾燥開始前の感光材料中の含水量を少なくしておくことが好ましい。

【0077】尚、本発明に用いる感光材料は、現像処理中の膨潤率が150～250%であるものが好ましく、膨張後の膜厚が70μm以下が好ましい。水膨潤率が250%を越えると乾燥不良を生じ、例えば自動現像機処理、特に迅速処理において搬送不良も併発する。また、水膨潤率が150%未満では現像した際に現像ムラ、残色が劣化する傾向がある。ここで、水膨潤率とは各処理液中で膨潤した後の膜厚と、現像処理前の膜厚との差を求め、これを処理前の膜厚で除して100倍したものを言う。

【0078】本発明に使用する感光材料に用いることのできる支持体としては、たとえばリサーチ・ディスクロージャー（RD）のRD-17643の28頁及びRD-308119の1009頁に記載されているものが挙げられる。

【0079】適当な支持体としてはプラスチックフィルムなどで、これら支持体の表面は塗布層の接着をよくするために、下塗層を設けたり、コロナ放電、紫外線照射などを施してもよい。

【0080】本発明に用いる感光材料は、ハロゲン化銀乳剤に、更に目的に応じて種々の添加剤を添加することができる。使用される添加剤その他としては、たとえばリサーチ・ディスクロージャー（RD）No. 17643（1978年12月）、同No. 18716（1979年11月）及び同No. 308119（1989年12月）に記載されたものが挙げられる。それらの記載箇所を表1に掲げた。

【0081】

【表1】

添 加 剤	RD-17643		RD-18716		RD-308119	
	頁 分類		頁 分類		頁 分類	
化 学 増 感 剤	23	III	648右上		996	III
増 感 色 素	23	IV	648~649		996~8	IVA
減 感 色 素	23	IV			998	IVB
染 料	25~28	VIII	649~650		1003	VIII
現 像 促 進 剤	29	XXI	648右上			
カブリ抑製剤・安定剤	24	IV	649右上		1006~7	VI
増 白 剤	24	V			998	V
硬 膜 剤	26	X	651左		1004~5	X
界 面 活 性 剤	26~27	XI	650右		1005~6	XI
帯 電 防 止 剤	27	XII	650右		1006~7	XIII
可 塑 剤	27	XII	650右		1006	XII
ス ペ リ 剤	27	XII				
マ ッ ト 剤	28	XVI	650右		1008~9	XVI
バ イ ン ダ ー	26	XXII			1003~4	IX
支 持 体	28	XVII			1009	XVII

【0082】本発明において、ハロゲン化銀写真感光材料は、300~500nmに発光極大を有する蛍光体を主成分とするX線増感スクリーンを用いてX線露光される。ここで、300~500nmに発光極大を有する蛍光体としては特に限定されるものではなく、この範囲内に発光極大を有するものであればよい。

【0083】次に本発明の感光材料の好ましい現像処理について述べる。

【0084】本発明において感光材料を現像する現像主薬としては、例えばハイドロキノン、パラアミノフェノール類、例えばp-アミノフェノール、N-メチル-p-アミノフェノール、2,4-ジアミノフェノールなど、3-ピラゾリドン類としては、例えば1-フェニル-3-ピラゾリドン類、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、5,5-ジメチル-1-フェニル-3-ピラゾリドン等を使用することができ、またこれらを併用して用いることもできる。また、上記パラアミノフェノール類、3-アミノピラゾリドン類の好ましい使用量は0.004モル/リットル以上であり、より好ましくは0.04~0.12モル/リットルである。

【0085】また、これら全現像処理液構成成分中に含まれるジヒドロキシベンゼン類、パラアミノフェノール類、3-ピラゾリドン類の総モル数が0.1モル/リットル以下が好ましい。

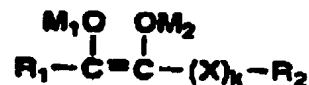
【0086】本発明において、現像液がレダクトン類を

含有することは好ましい。すなわち、近年、たとえばジヒドロキシベンゼン類は環境の点から好ましくないことが叫ばれているため、現像主薬としてレダクトン類を含有させるのは、好ましいことである。特に、現像主薬として下記一般式〔A〕で表されるレダクトン類を用いるのが好ましい。

【0087】

〔化9〕

一般式〔A〕

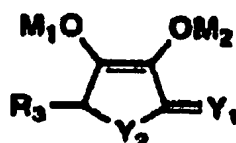


【0088】式中、R₁、R₂は各々独立して置換又は非置換のアルキル基、置換又は非置換のアミノ基、置換又は非置換のアルコキシ基、置換又は非置換のアルキルチオ基を表し、R₁、R₂は互いに結合して環を形成してもよい。kは0又は1を表し、kが1のときXは-CO-又は-CS-を表す。前記一般式〔A〕で示される化合物においてR₁とR₂が互いに結合して環を形成した下記一般式〔A-a〕で示される化合物が好ましい。

【0089】

〔化10〕

一般式〔A-a〕



〔0090〕式中、R₃は水素原子、置換又は未置換のアルキル基、置換又は未置換のアリール基、置換又は未置換のアミノ基、置換または未置換のアルコキシ基、スルホ基、カルボキシル基、アミド基、スルホンアミド基を表し、Y₁はO又はSを表し、Y₂はO、SまたはN R₃を表す。R₃は置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基を表す。

〔0091〕前記一般式〔A〕又は一般式〔A-a〕に*

一般式〔A〕

化合物No.	X	R ₁	R ₂	M ₁	M ₂
A-1	- (k=0)	HOCH ₂ -CH(OH)-CH(OH)-	-OH	H	H
A-2	- (k=0)	CH ₃ -CH(OH)-CH(OH)-	-OH	H	H
A-3	- (k=0)	HOCH ₂ -CH(OH)-CH(OH)-	-CH ₃	H	H
A-4	- (k=0)	CH ₃ -CH(OH)-CH(OH)-	-CH ₃	H	H
A-5	-C(=O)- (k=1)	HOCH ₂ -CH(OH)-CH(OH)-	-OH	H	H
A-6	-C(=O)- (k=1)	CH ₃ -CH(OH)-CH(OH)-	-OH	H	H
A-7	-C(=S)- (k=1)	HOCH ₂ -CH(OH)-CH(OH)-	-OH	H	H
A-8	-C(=S)- (k=1)	CH ₃ -CH(OH)-CH(OH)-	-OH	H	H
A-9	-C(=O)- (k=1)	HO-CH ₂ -	-OH	Na	H
A-10	-C(=O)- (k=1)	HO-CH ₂ -	-CH ₃	H	H
A-11	-C(=O)- (k=1)	HO-CH ₂ -	-C ₂ H ₅	H	H
A-12	-C(=O)- (k=1)	HO-CH ₂ -	-C ₂ H ₄ OH	H	Na

* おけるアルキル基としては、低級アルキル基が好ましく、たとえば炭素数1~5のアルキル基であり、アミノ基としては無置換のアミノ基あるいは低級アルキル基で置換されたアミノ基が好ましく、アルコキシ基としては低級アルコキシ基が好ましく、アリール基としては好ましくはフェニル基あるいはナフチル基等であり、これらの基は置換基を有していてもよく、置換しうる基としては、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、スルホ基、カルボキシル基、アミド基、スルホンアミド基等が好ましい置換基と本発明に係る前記一般式〔A〕又は一般式〔A-a〕で表される具体的化合物例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

〔0092〕

〔化11〕

27
一般式(A-a)

28

化合物No.	Y ₁	Y ₂	R ₃	M ₁	M ₂
A-13	O	O	H	H	H
A-14	O	O	H ₃ C—	H	H
A-15	O	O	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H	H
A-16	O	O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H	H
A-17	O	O	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H	H
A-18	O	O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Na	H
A-19	O	O	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H	Na
A-20	S	O	H	Na	H
A-21	S	O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H	H
A-22	S	O	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H	H
A-23	O	NCH ₃	H	H	H
A-24	O	NH	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H	K
A-25	O	S	H	H	H
A-26	O	S	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H	H
A-27	O	S	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H	H
A-28	S	S	H	H	H
A-29	S	S	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H	H
A-30	S	S	H	H	H

【0094】これらの化合物は、代表的にはアスコルビン酸或いはエリソルビン酸又はそれらから誘導される誘導体であり、市販品として入手できるか或いは容易に公知の合成法により合成することができる。

【0095】なお、上記レダクトン類を含有した現像液を用いて本発明のハロゲン化銀写真感光材料を処理した場合、従来の処理では不十分であった銀色調のレベルが向上したのは驚くべき効果であった。保恒剤としては、亜硫酸塩類、例えば亜硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、レダクトン類、例えばピペリジノヘキソースレダクトンなどを含んでもよく、これらは、好ましくは0.2～1モル/リットル、より好ましくは0.3～0.6モル/リットル用いるのがよい。また、アスコルビン酸類を多量に添加することも処理安定性につながる。

【0096】アルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第三

含む。さらに特開昭61-28708号明細書記載の硼酸塩、特開昭60-93439号明細書記載のサッカロース、アセトオキシム、5-スルホサリチル酸、燐酸塩、炭酸塩などの緩衝剤を用いてもよい。これらの薬剤の含有量は現像液のpHを9.0～13、好ましくはpH10～12.5とするように選ぶ。

40 【0097】溶解助剤としては、ポリエチレングリコール類、およびこれらのエステルなど、増感剤としては、例えば四級アンモニウム塩など、現像促進剤、界面活性剤などを含有させることができる。銀スラッジ防止剤としては、特開昭56-106244号記載の銀汚れ防止剤、特開平3-51844号記載のスルフィド、ジスルフィド化合物、特開平5-289255号記載のシステイン誘導体あるいはトリアジン化合物が好ましく用いられる。

50 【0098】有機抑制剤としてアゾール系有機カブリ防止剤、例えばインダゾール系、イミダゾール系、ベンツ

イミダゾール系、トリアゾール系、ベンツトリアゾール系、テトラゾール系、チアジアゾール系化合物が用いられる。

【0099】無機抑制剤としては、臭化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムなどを含有する。この他、L. F. A. メイソン著「フォトグラフィック・プロセス・ケミストリー」フォーカルプレス社刊（1966年）の226～229頁、米国特許2, 193, 015号、同2, 592, 364号、特開昭48-64933号などに記載のものをを用いてもよい。処理液に用いられる水道水中に混在するカルシウムイオンを隠蔽するためのキレート剤には、有機キレート剤として特開平1-193853号記載の鉄とのキレート安定化定数が8以上のキレート剤が好ましく用いられる。無機キレート剤としてヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸カルシウム、ポリリン酸塩等がある。

【0100】現像硬膜剤としてはジアルデヒド系化合物を用いてもよい。この場合、グルタルアルデヒドが好ましく用いられる。但し、迅速処理のためには、硬膜剤は現像処理工程で作用させるより、前記のように予め感光材料の塗布工程で硬膜剤を含有させ作用させるほうが好ましい。

【0101】好ましい定着液としては、当業界で一般に用いられている定着薬材を含むことができる。pH3.8以上、好ましくは4.2～5.5である。

【0102】定着剤としては、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウムなどのチオ硫酸塩であり、定着速度からチオ硫酸アンモニウムが特に好ましい。該チオ硫酸アンモニウムの濃度は0.1～5mol/リットルの範囲が好ましく、より好ましくは0.8～3mol/リットルの範囲である。

【0103】本発明の定着液は酸性硬膜を行うものであってもよい。この場合硬膜剤としてはアルミニウムイオンが用いられる。例えば硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、カリ明礬などの形態で添加される。ただし、迅速処理のためには、硬膜剤は定着処理工程で作用させ*

*るよりも、前記のように予め感光材料の塗布工程で硬膜剤を含有させ作用させる方が好ましい。

【0104】その他本発明の定着液には、所望により亜硫酸塩、重亜硫酸塩等の保恒剤、酢酸、硼酸等のpH緩衝剤、鉍酸（硫酸、硝酸）や有機酸（クエン酸、蔞酸、リンゴ酸など）、塩酸などの各種酸や金属水酸化物（水酸化カリウム、ナトリウム）等のpH調整剤や硬水軟化能を有するキレート剤を含むことができる。定着促進剤としては、例えばチオ尿素誘導体、チオエーテルなどが挙げられる。本発明の現像剤の処理温度は、好ましくは25～50℃で、より好ましくは30～40℃である。現像時間は3～90秒であり、より好ましくは5～60秒である。本発明の処理時間はDry to Dryで15～210秒であるが、迅速処理適性を満たしている点から以下の定義に基づいた処理方法であることが好ましい。即ち、

$$10.75 \times t = 40 \sim 90 \quad (0.7 \leq I \leq 4.0)$$

で表される自動現像機で処理することが好ましい。

【0105】式中、Iは自動現像機のフィルム挿入口最初のローラー対の接点からフィルム乾燥口の最終ローラー対の接点までの搬送経路の長さ（単位：m）を、tは上記Iを通過するのに要する時間（単位：秒）を表す。

【0106】本発明における補充は、処理剤疲労と酸化疲労相当分を補充する。補充法としては、特開昭55-126243号に記載の幅、送り速度による補充、特開昭60-104946号記載の面積補充、特開平1-149156号記載の連続処理枚数によりコントロールされた面積補充でもよく、好ましい補充量は80～500cc/m²である。

【0107】

【実施例】以下、本発明を実施例にて詳細に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0108】実施例1

（種乳剤1の調製）下記のようにして種乳剤1を調製した。

A1

オセインゼラチン	24.2g
水	9657ml
ポリブロピレンオキシ-ポリエチレンオキシ-ジサクシ	
ネートナトリウム塩（10%メタノール水溶液）	6.78ml
臭化カリウム	10.8g
10%硝酸	114ml

B1

2.5N 硝酸銀水溶液	2825ml
-------------	--------

C1

臭化カリウム	841g
水で	2825ml

D1

1.75N 臭化カリウム水溶液	下記銀電位制御量
-----------------	----------

【0109】42℃で特公昭58-58288号に記載の混合攪拌機を用いて溶液A1に溶液B1及び溶液C1の各々464.3mlを同時混合法により1.5分を要して添加し、核形成を行った。溶液B1及び溶液C1の添加を停止した後、60分の時間を要して溶液A1の温度を60℃に上昇させ、3%KOHでpHを5.0に合わせた後、再び溶液B1と溶液C1を同時混合法により、各々55.4ml/minの流量で42分間添加した。この42℃から60℃への昇温及び溶液B1、C1による再同時混合の間の銀電位（飽和銀-塩化銀電極を比較電極として銀イオン選択電極で測定）を溶液D1を用いてそれぞれ+8mV及び+16mVになるよう制御した。

A2

オseinゼラチン	34.03g
ポリプロピレンオキシ-ポリエチレンオキシ-ジサクシ	
ネートナトリウム塩（10%メタノール水溶液）	2.25ml
種乳剤1	0.765モル相当
水で	3150mlに仕上げる。

B2

臭化カリウム	1734g
水で	3644mlに仕上げる。

C2

硝酸銀	2478g
水で	4165mlに仕上げる。

D2

3重量%のゼラチンと沃化銀粒子（平均粒径0.05μm）から成る
微粒子乳剤（*） 0.080モル相当

微粒子乳剤（*）は、0.06モルの沃化カリウムを含む5.0重量%のゼラチン水溶液6.64リットルに7.06モルの硝酸銀及び7.06モルの沃化カリウムを含む水溶液のそれぞれ2リットルを、10分間かけて添加して得た。微粒子形成中のpHは硝酸を用いて2.0に、温度は40℃に制御した。粒子形成後に、炭酸ナトリウム水溶液を用いてpHを6.0に調整した。

【0114】反応容器内で溶液A2を60℃に保ちながら激しく攪拌し、そこに溶液B2の一部と溶液C2の一部及び溶液D2の半分量を5分かけて同時混合法にて添加し、その後、引き続き溶液B2と溶液C2の残量の半分量を37分かけて添加し、また、引き続き溶液B2の一部と溶液C2の一部及び溶液D2の残り全量を15分かけて添加し、最後に溶液B2と溶液C2の残り全量を33分かけて添加した。

【0115】この間pHは5.8に、pAgは8.8に終始保った。ここで、溶液B2と溶液C2の添加速度は臨界成長速度に見合ったように時間に対して関数様に変化させた。

【0116】添加終了後、乳剤を40℃に冷却し、限外濾過脱塩を行った後、10%ゼラチン溶液を加え50℃で30分間攪拌し再分散した。再分散後、40℃にてp

*【0110】添加終了後3%KOHにてpHを6.0に合わせ、直ちに脱塩、水洗を行った。

【0111】この種乳剤はハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上が最大隣接辺比が1.0~2.0の六角平板粒子よりなり、六角平板粒子の平均厚さは0.064μm、平均粒径（円直径換算）は0.595μmであることを電子顕微鏡にて確認した。また、厚さの変動係数は40%、双晶面間距離の変動係数は42%であった。

【0112】（Em-1の調製）前記種乳剤1と以下に示す4種の溶液を用い、平板状ハロゲン化銀乳剤Em-1を調製した。

*【0113】

Hを5.80、pAgを8.06に調整した。得られたハロゲン化銀乳剤を電子顕微鏡観察したところ、平均粒径1.218、平均厚さ0.31μm、平均アスペクト比約4.0、粒径分布の広さ18.1%の平板状ハロゲン化銀粒子であった。また、双晶面間距離の平均は0.028μmであり、双晶面間距離と厚さの比が5以上の粒子が全平板状ハロゲン化銀粒子の97%（個数）、10以上の粒子が49%、15以上の粒子が17%を占めていた。

【0117】（Em-2の調製）上記Em-1を40℃にて溶融し、硝酸銀溶液と沃化カリウム溶液を同時添加することによりpAgを7.5に調整した。このとき硝酸銀溶液と沃化カリウム溶液は、この調整中に少量沈殿するハロゲン化銀の沃化含有率が12モル%となるような比で添加した。

【0118】次に、最初のEm-1の量に対し、2モル%の塩化ナトリウム溶液を添加後、塩化カルシウム、臭化ナトリウム、沃化銀微粒子乳剤（Em-1の調製で用いたのと同じもの）及び硝酸銀溶液をこの順序で添加した。硝酸銀の添加量はハロゲン化銀粒子の全銀量に対し6モル%になるような量を添加した。結局このEm-2の調製で添加したハロゲン化物の組成比（モル%）はC

1:Br:I=42:42:16になるよう添加した。
【0119】得られたEm-2を電子顕微鏡観察したところ、周縁部のみならず主平面(111)面上の全面にエビタキシャル付着した多数のハロゲン化銀突起物が観察された。

【0120】(Em-3の調製)Em-2の調製において、塩化ナトリウムの添加と塩化カルシウム添加の間に、銀1モル当たり下記増感色素(A)0.6ミリモル、増感色素(B)0.06ミリモルを固体微粒子状の分散物として添加した以外はEm-2の調製と同様にしてEm-3を調製した。

【0121】増感色素の固体微粒子状分散物は、特開平5-297496号に記載の方法に準じた方法によって調製した。

【0122】即ち、増感色素の所定量を予め27℃に調温した水に加え高速攪拌機(ディゾルバー)で3,500rpmにて30~120分間にわたって攪拌することによって得た。このとき、増感色素(A)の濃度が2%になるように調整した。

【0123】増感色素(A)

アデニン
チオシアン酸アンモニウム
塩化金酸
チオ硫酸ナトリウム
トリフェニルフォスフィンセレナイド
TAI

【0127】上記のトリフェニルフォスフィンセレナイドの分散液は次のように調製した。即ち、トリフェニルフォスフィンセレナイド120gを50℃の酢酸エチル30kg中に添加、攪拌し、完全に溶解した。他方で写真用ゼラチン3.8kgを純水38kgに溶解し、これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム25wt%水溶液93gを添加した。次いでこれらの2液を混合して直径10cmのディゾルバーを有する高速攪拌型分散※

(ヨウ化銀微粒子乳剤の調製)

溶液A3

オセインゼラチン
ヨウ化カリウム
水で

溶液B3

硝酸銀
水で

溶液C3

ヨウ化カリウム
水で

【0129】反応容器に溶液A3を入れ、40℃に保ち攪拌しながら溶液B3及び溶液C3を同時混合法により30分の時間を要して定速で添加した。添加中のpAgは定法のpAg制御手段で13.5に保った。生成したヨウ化銀は平均粒径0.06μmのβ-AgIとγ-A

*5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)オキサカルボシアン-ナトリウム塩無水物

増感色素(B)

5,5'-ジ-(ブトキシカルボニル)-1,1'-ジエチル-3,3'-ジ-(4-スルホブチル)ベンゾイミダゾロカルボシアン-ナトリウム塩無水物

【0124】得られたEm-3を電子顕微鏡観察したところ、主平面(111)面上の周縁部にエビタキシャル付着したハロゲン化銀突起物が観察された。

【0125】(Em-1の化学増感)得られたEm-1を60℃にした後、アデニン、チオシアン酸アンモニウム、塩化金酸及びチオ硫酸ナトリウムの混合水溶液及びトリフェニルフォスフィンセレナイドの分散液を加え、30分後、沃化銀微粒子乳剤を添加し、総計2時間の熟成を施した。熟成終了時に安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン(TAI)の適量を添加した。

【0126】なお、上記の添加剤とその添加量(銀1モル当たり)を下記に示す。

30mg
95mg
2.5mg
2.0mg
0.15mg
500mg

※機により50℃下において分散翼周速40m/秒で30分間分散を行った。その後速やかに減圧下で、酢酸エチルの残留濃度が0.3wt%以下になるまで攪拌を行いつつ酢酸エチルを除去した。その後、この分散液を純水で希釈して80kgに仕上げた。このようにして得られた分散液の一部を分取して上記調製に使用した。

【0128】

100g
8.5g
2000mlに仕上げる

360g
605mlに仕上げる

352g
605mlに仕上げる

gIの混合物であった。この乳剤をヨウ化銀微粒子乳剤とした。

【0130】(Em-2、Em-3の化学増感)Em-1の化学増感と同様にしてEm-2、Em-3の化学増感を行った。

【0131】次に濃度0.15に青色着色したX線用のポリエチレンテレフタレートフィルムベース（厚みが175 μ m）の両面に、下記のクロスオーバーカット層、乳剤層、保護層の順に均一に下記の所定の塗布量になる*

第1層（クロスオーバーカット層）

固体微粒子分散体染料（AH）	50mg/m ²
ゼラチン	0.2g/m ²
デキストリン（平均分子量：1000）	0.05g/m ²
デキストラン（平均分子量：40000）	0.05g/m ²
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	5mg/m ²
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジンナトリウム塩	5mg/m ²
平均粒径0.014 μ mのコロイダルシリカ	10mg/m ²
化合物（I）	5mg/m ²

【0133】第2層（乳剤層）

上記で得た各々の乳剤に、下記の各種添加剤を加えた。*

*ように同時重層塗布、乾燥し、試料No. 1~13を作製した。

【0132】

※但し、添加剤の添加量はハロゲン化銀1モル当たりの量で示す。

1-トリメチロールプロパン	14g
化合物（C）	30mg
t-ブチル-カテコール	150mg
ポリビニルピロリドン（分子量10,000）	850mg
スチレン-無水マレイン酸共重合体	2.0g
デキストリン（平均分子量：1000）	1.2g
デキストラン（平均分子量：10000）	1.2g
ニトロフェニル-トリフェニル-ホスホニウムクロリド	50mg
1,3-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸アンモニウム	1.7g
1,1-ジメチロール-1-ブロム-1-ニトロメタン	6.2mg
n-C ₁₂ H ₂₅ OCH ₂ CH(OH)CH ₂ N(CH ₃ COOH), 700mg	
コロイダルシリカ（デュボン社製ルドックスAM）	28.5g
ラテックス（L）（固形分として）	28.5g
化合物（D）	150mg
化合物（E）	30mg
化合物（F）	30mg

但し、ゼラチンとしては0.8g/m²になるように調整した。 ★【0134】

★

第3層（保護層）

ゼラチン	0.8g/m ²
平均粒径5 μ mのポリメチルメタクリレートからなるマツト剤	21mg/m ²
平均粒径3 μ mのポリメチルメタクリレートからなるマツト剤	28mg/m ²
CH ₂ -(CHSO ₂ CH ₃), O	36mg/m ²
ホルムアルデヒド	20mg/m ²
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジンナトリウム塩	10mg/m ²
化合物（G）	15mg/m ²
化合物（H）	5mg/m ²
化合物（I）	30mg/m ²
化合物（J）	10mg/m ²

【0135】得られた試料の塗布銀量は、片面当たり

1.5g/m²、ゼラチン量は2.5g/m²である。

また一般式（1）で表される化合物は、表2の「一般式

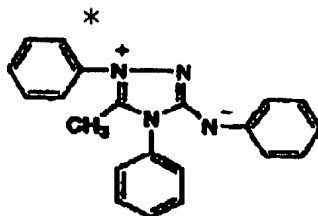
（1）の化合物」の欄に、その種類と添加層と添加量を

記載した通り、添加した。以上のようにして、得られた
試料は40℃、50%RHの環境下に24時間放置し
た。

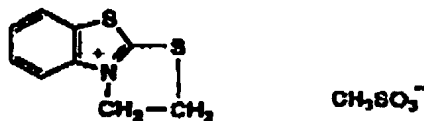
* [0136]

[化13]

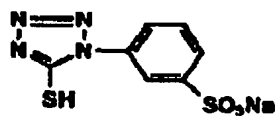
化合物(C)



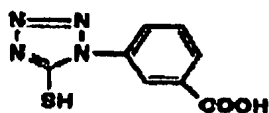
化合物(D)



化合物(E)



化合物(F)



[0137]

[化14]

39

化合物(G)

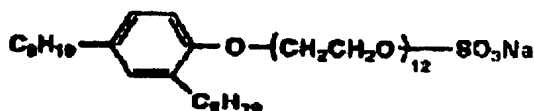


40

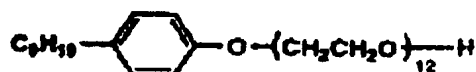
化合物(H)



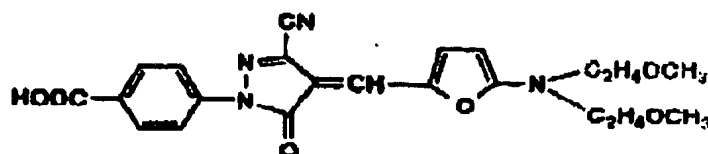
化合物(I)



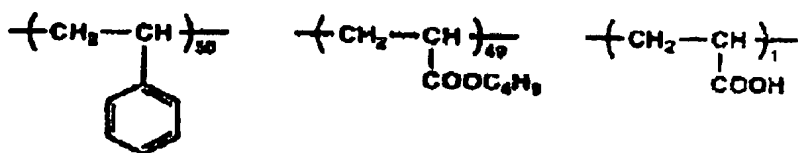
化合物(J)



固体微粒子分散体染料 (A H)



ラテックス (L)



【0138】(現像処理剤の調製)以下の操作(A~D)に従って固体処理剤として現像補充用錠剤、定着用補充用錠剤を調製した。

【0139】操作(A)現像補充用錠剤A剤の作成
現像主薬としてエリソルビン酸ナトリウム13000gを市販のバンタムミル中で平均粒径10μmになるまで粉碎する。この微粉に、亜硫酸ナトリウム4877g、フェニドン975g、DTPA1635gを加え、ミル中で30分間混合して市販の攪拌造粒機中で室温にて約10分間、30mlの水を添加することにより造粒した後、造粒物を流動層乾燥機で40℃にて2時間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。このようにして、調製した造粒物にD-マンニトール2167gを25℃、40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて10分間均一に混合した後、得られた混合物を菊水製作所(株)製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当たりの充填量を8.715gにして圧縮打錠を行い、2500個の現像補充用錠剤A剤を

作成した。

【0140】操作(B)現像補充用錠剤B剤の作成
炭酸カリウム19500g、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール8.15g、炭酸水素ナトリウム3.25g、グルタルアルデヒド亜硫酸付加物650g、ポリエチレングリコール#6000を1354gを操作(A)と同様、粉碎、造粒する。水の添加量は30.0mlとし、造粒後、50℃で30分間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。このようにして得られた混合物を上記と同様の打錠機により1錠当たりの充填量を9.90gにして圧縮打錠を行い、2500個の現像補充用錠剤B剤を作成した。

【0141】操作(C)定着補充用錠剤C剤の作成
チオ硫酸アンモニウム18560g、亜硫酸ナトリウム1392g、水酸化ナトリウム580g、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム2.32gを操作(A)と同様に粉碎、造粒する。水の添加量は500mlとし、造粒後、造粒物を60℃で30分間乾燥して造粒物の水分を

ほぼ完全に除去する。このようにして、得られた混合物を上記の打錠機により1錠当たりの充填量を8.214gにして圧縮打錠を行い、2500個の定着補充用錠剤C剤を作成した。

【0142】操作(D)定着補充用錠剤D剤の作成
ほう酸1860g、硫酸アルミニウム・18水塩6500g、氷酢酸1860g、硫酸(50重量%)925gを操作(A)と同様、粉碎、造粒する。水の添加量は100mlとし、造粒後、50℃で30分間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。このようにして得られ*10

〈現像開始液組成〉

炭酸カリウム	120.0g/l
エリソルビン酸ナトリウム	40.0g/l
DTPA	5.0g/l
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	0.05g/l
炭酸水素ナトリウム	20.0g/l
フェニドン	3.0g/l
亜硫酸ナトリウム	15.0g/l
D-マンニトール	15.0g/l
グルタルアルデヒド亜硫酸付加物	4.0g/l

【0145】〈現像液スターター〉氷酢酸210g、KBr530gに水を加えて1リットルとしたもの。上記の定着補充用錠剤を用いて下記組成の定着液を調製し、※

〈定着開始液組成〉

チオ硫酸アンモニウム	160.0g/l
亜硫酸ナトリウム	12.0g/l
ほう酸	1.0g/l
水酸化ナトリウム	5.0g/l
氷酢酸	10.0g/l
硫酸アルミニウム・18水塩	35.0g/l
硫酸(50重量%)	5.0g/l
エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム・2水塩	0.02g/l

【0147】感光材料の現像処理は、自動現像機TCX-201(コニカ(株)製)をDry to Dry時間が40秒になるよう改造し、上記処理剤を用いて処理を行った。現像・定着液温度は35℃であり、水洗水は20℃であった。また、現像液・定着液の補充量は感光材料1m²当たり90mlとした。

【0148】《ランニング安定性の評価》作成した感光材料を大角サイズに断裁し、現像処理後の光学濃度が1.0となるように全面均一な露光を施し、ランニング処理を行った。ランニングは1日当たり150枚処理を行い、初日(スタート液の状態)・750枚(5日)・1500枚(10日)の時点でセンシトメトリー性能と銀色調を評価し、結果を表2に示した。

【0149】《センシトメトリー》得られたフィルムを蛍光増感紙NR-160(コニカ(株)製)で挟み、管

*た混合物を上記の打錠機により1錠当たりの充填量を4.459gにして圧縮打錠を行い、2500個の定着補充用錠剤D剤を作成した。

【0143】調製した上記の現像補充用錠剤を用いて下記組成の現像液を調製した。得られたpH10.70の現像液16.5リットルに対して下記組成のスターター330mlを添加して、pH10.45として現像開始液とした。

【0144】

※開始液とした。

【0146】

電圧90kVp、電流100mA、時間0.05秒の条件でX線照射を行い距離法にてセンシトメトリーカーブを作成し感度を求めた。感度の値は「カブリ+1.0」を得るのに必要なX線量の逆数として求めた。

【0150】《銀色調の評価》現像処理後の光学濃度が1.2となるように全面均一に露光を施した感光材料を現像処理してシャーカステン上で透過光による銀色調を目視観察し、以下の基準で4段階評価した。

評価基準

A: 純黒調

B: 僅かに黄色味が感じられる

C: 黄色味が感じられる

【0151】これらの結果をまとめて表2に示した。

【0152】

【表2】

試料 No.	使用乳剤		一般式(1)の化合物			ランニング安定性			銀色調	備考
	乳剤 No.	エピタキシー 形成部分	例示 化合物	添加層	添加量 mg/m ²	感度				
						初目	5日	10日		
1	Em-1	-	-	-	-	100	94	80	C	比較
2	Em-1	-	1-29	乳剤層	0.3	95	90	77	C	比較
3	Em-1	-	1-29	保護層	0.3	98	92	79	C	比較
4	Em-2	主平面+辺縁部	-	-	-	127	124	119	B	本発明
5	Em-2	主平面+辺縁部	1-29	乳剤層	0.3	125	123	121	A	本発明
6	Em-2	主平面+辺縁部	1-29	保護層	0.3	127	125	116	A	本発明
7	Em-2	主平面+辺縁部	1-29	乳剤層	2.0	120	118	115	A	本発明
8	Em-2	主平面+辺縁部	1-29	乳剤層	6	117	114	111	A	本発明
9	Em-2	主平面+辺縁部	1-29	乳剤層	10.0	110	105	101	A	本発明
10	Em-2	主平面+辺縁部	比較化合物	乳剤層	0.3	92	85	80	A	本発明
11	Em-2	主平面+辺縁部	1-9	乳剤層	2.0	122	120	117	A	本発明
12	Em-2	主平面+辺縁部	1-9	乳剤層	10.0	118	116	113	A	本発明
13	Em-2	主平面+辺縁部	1-10	乳剤層	2.5	125	123	119	A	本発明
14	Em-2	主平面+辺縁部	1-25	乳剤層	2.5	124	123	120	A	本発明
15	Em-3	辺縁部	1-29	乳剤層	0.3	124	121	118	A	本発明
16	Em-3	辺縁部	1-29	乳剤層	2.0	119	117	115	A	本発明
17	Em-3	辺縁部	1-9	乳剤層	2.0	122	119	115	A	本発明
18	Em-3	辺縁部	1-10	乳剤層	2.5	118	116	113	A	本発明
19	Em-3	辺縁部	1-25	乳剤層	2.5	126	122	119	A	本発明

比較化合物: 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール

【0153】表2から理解されるように、Em-1を使用乳剤とした比較の試料を用いた場合は、ランニング安定性が悪く、銀色調も劣っている。これに対し、Em-2、Em-3を使用乳剤とした本発明に係る比較の試料を用いた場合は、比較の場合に比して感度の点で良好であり、ランニング安定性、銀色調のいずれもすぐれている。

*

*【0154】

20 【発明の効果】本発明に係るX線画像形成方法、及びハロゲン化銀感光材料の処理方法によれば、上記したように、高感度で迅速処理適性を有し、かつ、処理液の補充量が少ないシステムでも処理ムラの発生がない画像が得られるという効果が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

G03C 5/31

識別記号

F1

G03C 5/31

ターマコード(参考)